

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-246341

(43) 公開日 平成7年(1995)9月26日

(51) Int.Cl.⁴

B 0 1 J 35/04

B 0 1 D 39/20

識別記号

3 0 1 F

Z A B

庁内整理番号

D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平6-41140

(22) 出願日

平成6年(1994)3月11日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 町田 實

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 池島 幸一

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

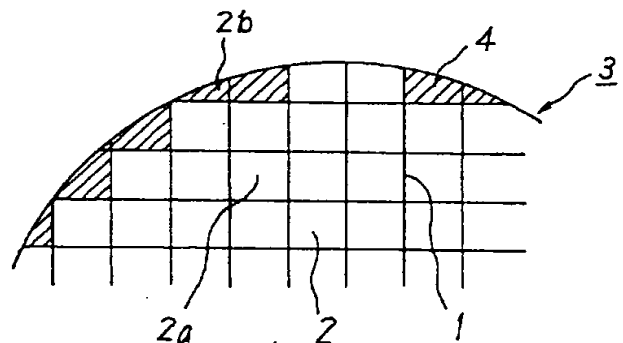
(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54) 【発明の名称】 セラミックハニカム構造体

(57) 【要約】

【目的】 高い強度で触媒の無駄がないセラミックハニカム構造体を提供する。

【構成】 最外周部の不完全セル2bのみを選択的にセラミック材料4によって塞いでセラミックハニカム構造体3を得る。本発明における不完全セルとは完全セルに対する意味、すなわち完全セルが四角形であれば四角形でない形状のことを意味し、好ましくは面積が完全セルの面積の90%未満のものを不完全セルとしている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】最外周部の不完全セルのみが選択的にセラミック材料によって塞がれていることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

【請求項2】前記最外周部の不完全セルのうち、その面積が正規のセル面積の90%未満の不完全セルがセラミック材料によって塞がれている請求項1記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項3】前記不完全セルを塞ぐセラミック材料が、ハニカム構造体本体と同一材料である請求項1または2記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項4】セラミックハニカム構造体の材料がコーゼライトである請求項1～3のいずれか1項に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項5】前記不完全セルを塞ぐセラミック材料が耐熱セメントまたは活性アルミナを主成分とした触媒担体である請求項1、2および4のいずれか1項に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項6】前記塞がれた不完全セルが一体的に押出し成形により形成された請求項1～4のいずれか1項に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項7】前記不完全セル部を焼成後に塞いだ請求項1、2および5のいずれか1項に記載のセラミックハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内燃機関の排ガス浄化用触媒および微粒子浄化用フィルタ、各種ガス・石油を燃料とする燃焼ガスの浄化および／または脱臭用触媒の担体として用いられるセラミックハニカム構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、内燃機関の排ガス浄化用触媒および微粒子浄化用フィルタ、各種ガス・石油を燃料とする燃焼ガスの浄化および／または脱臭用触媒の担体として、コーゼライト、ムライト等の材料からなり、図5(A)にその一例の断面を示すように、外壁16内に隔壁11により流路方向に延びた貫通孔からなるセル12を形成したセラミックハニカム構造体13が知られている。このセラミックハニカム構造体13は、完全に四角形状を有する中央部の完全セル12aも、円筒状の外周壁のために四角形状を有さない最外周の不完全セル12bも、すべてのセル12は流路方向に貫通している。

【0003】一方、図5(A)に示す従来のセラミックハニカム構造体13における最外周の欠けを防ぐために、図5(B)にその一例の断面を示すように外周部付近のセル12cに、耐熱性セラミック材料14を、端面からの深さ10mm以上充填したセラミックハニカム構造体15も、特公昭63-12658号公報において知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】図5(A)に示した構造の従来のセラミックハニカム構造体13では、セラミックハニカム構造体13の外壁16や貫通孔を形成する隔壁11が薄い場合であって図6(A)に示すように変形しやすく変形した場合や、外壁16が図6(B)に示すように形成されずに溝17となった場合は、外圧強度が弱くなり、触媒コンバータに組み立てるときに破損したり亀裂が入ったりし、触媒コンバータとして組み立てたときに、排気ガスが触媒が担持されているセル12を通らずに、変形部に発生する破損や亀裂による溝17を介してセラミックハニカム構造体を保持する金属メッシュ間を抜けてしまい、十分に浄化されずに排出されてしまう問題があった。

【0005】また、上述したセラミックハニカム構造体13では、図6(C)に示すように、不完全セル12bにおいて、担持すべき触媒18を十分に吹き払えないため目詰まりを生じたり、触媒18を必要以上に厚く付着したりして、触媒が無駄になる問題もあった。そのため、図7に示すように、触媒コンバータ19内でのセラミックハニカム構造体13の保持を側面のみで行う場合、最外周の不完全セル12bが詰まっていたり、完全に目が詰まっていなくても直径が小さいため、排気ガスが流れにくく、触媒を有効に利用できない問題もあった。

【0006】さらに、図5(B)に示した構造の従来のセラミックハニカム構造体15では、外周数セルの幅でセル12の目がセラミック材料14で塞がれてしまうため、両端面の目を塞いだものでは、触媒の無駄はないもののこの部分には排気ガスが流れないため、その分体積が大きくなり好ましくない問題があった。また、両端面を塞がずに中央部を塞いだ場合は、塞がなかった部分には触媒が付着して無駄となるため、やはり好ましくない問題があった。

【0007】本発明の目的は上述した課題を解消して、高い強度で触媒の無駄がないセラミックハニカム構造体を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のセラミックハニカム構造体は、最外周部の不完全セルのみが選択的にセラミック材料によって塞がれていることを特徴とするものである。なお、本発明における不完全セルとは完全セルに対する意味、すなわち完全セルが四角形であれば四角形でない形状のことを意味し、好ましくは面積が完全セルの面積の90%未満のものを不完全セルとしている。

【0009】

【作用】上述した構成において、不完全セルのみを選択的に塞ぐことで安定的に高い強度が得られ、触媒担持時に触媒が不完全セルへは流入せずに触媒の無駄をなくす

ことができるとともに、完全セルを最大限触媒担持に使用でき触媒の性能を最大限に発揮させることができる。

【0010】また、不完全セルをその面積が完全セルの90%未満と規定すると、さらに触媒の無駄をなくし性能を最大限に発揮させることができ、不完全セルをハニカム構造体本体と同一材料で塞ぐと、不完全セルの閉塞をより完全にでき、セラミックハニカム構造体の材料を低熱膨張性のコーゼライトとすると、実使用時の耐久性を増加させることができ、不完全セルを耐熱性セメントまたは活性アルミナを主成分とした触媒担体で塞ぐと、作業を簡単にすることができるため、それぞれ好ましいものである。さらに、セラミックハニカム構造体の製造方法は限定するものでないが、不完全セルの閉塞部を一体成形で作製するか、焼成後塞いで形成すれば、簡単に製造でき好ましい。

【0011】

【実施例】図1は本発明のセラミックハニカム構造体の一例の端面の状態を部分的に拡大して示す図である。図1に示す例において、セラミックハニカム構造体3は、隔壁1により流路方向（紙面に垂直）の貫通孔からなるセル2を形成して構成されており、材質としてはコーゼライトを使用すると好ましい。そして、本例では、完全に四角形状を有する中央部の完全セル2aはそのまま流路方向に貫通した状態であるのに対し、円筒状の外周部のセルのうち四角形状を有さない不完全セル2b（好ましくは、完全セルの面積の90%未満のセル）には、好ましくはセラミックハニカム構造体3と同一の材料または耐熱性セラミックからなるセラミック材料4を詰めて閉塞させている。

【0012】図2および図3は本発明のセラミックハニカム構造体の一例の全体を示す図である。図2に示す例では、図1に示すように不完全セル2bのみをセラミック材料4で閉塞させたものに外周壁5を設けてセラミックハニカム構造体を構成した例を示している。図3に示す例では、図1に示すように不完全セル2bのみをセラミック材料4で閉塞させた状態でセラミックハニカム構造体を構成した例を示している。

【0013】上述した本発明のセラミックハニカム構造体を作製する方法については、何等限定するものではなく従来から公知の方法のいずれも使用可能であるが、そのなかでも口金を使用して押出成形すると同時に一体に不完全セル部を閉塞させたハニカム構造の成形体を得た後焼成する方法、または押出成形によりハニカム構造の成形体を得それを一旦焼成した後不完全セル部にセラミック材料を詰めてさらに焼成する方法が、簡単で作業効率が良好なため好ましい。

【0014】さらに、不完全セル部については、不完全セル／完全セルの面積比と不完全セル位置との関係における目詰まりの状態を示す図4において、触媒担持時に目詰まりのなかったもの（○印）と、一部目詰まりした

もの（△印）および全部目詰まりしたもの（×印）との比較から、完全セル部の面積の90%未満のものを不完全セル部と定義すると好ましい。以下、実際の例について説明する。

【0015】実施例

以下に示すように、本発明例1～5および比較例1～7のセラミックハニカム構造体を準備し、それぞれのセラミックハニカム構造体に対して、それぞれのセラミックハニカム構造体に対し、比較評価として外圧強度、熱衝撃強度、担持性試験、有効面積率、圧力損失を測定して比較した。なお、焼成後のハニカム構造体の形状は、直径：101.6mm、長さ：101.6mmであり、セル構造（隔壁厚さ／セル数）は以下の表1に示す。

【0016】本発明例の準備：焼成後の直径が101.6mmとなる部分に外壁形成用の溝を備え、その溝で区切ったとき正規の完全セルとの面積比が90%未満となる不完全セル部分の、セルを形成するための出口側区画部分を切除した口金を使用し、不完全セル部分の閉塞部も一体に押出成形・焼成し、図2に示す形状のコーゼライト材料の本発明例1、3、4および5のセラミックハニカム構造体を得た。

【0017】口金と、口金の出口側に外壁用の坏土をためる凹部を備えた焼成後直径が110.0mmとなるマスクを設置し、押出成形・焼成し、その後直径101.6mmに切削し、耐熱セメントを塗布・乾燥し、図3に示す形状のコーゼライト材料の本発明例2のセラミックハニカム構造体を得た。同様にペースト状にした活性アルミナを主成分とする触媒担体を塗布・乾燥し、図3に示す形状のコーゼライト材料の本発明例6のセラミックハニカム構造体を得た。

【0018】比較例の準備：焼成後の直径が101.6mmとなる部分に外壁形成用の溝を備えた口金を使用し、押出成形・焼成し、図5（A）に示す形状のコーゼライト材料のセラミックハニカム構造体を得た。得られたセラミックハニカム構造体のうち、全製作数の80%は、隔壁45°部分4カ所に深さ（径方向）3～4セル、幅は4カ所の合計周長で約2分の1周の図6（A）に示す隔壁が変形した状態（セル変形）が発生した。これを比較例1とした。その後、残りの20%は、押出成形の際非常にバランスがよかったため、セル変形は1カ所に深さ2セル、幅4セルの小さいもののみであった。これを比較例3とした。

【0019】焼成後それぞれのセル構造となる口金と、口金の出口側に外壁用の坏土をためる凹部を備えたマスクを設置・使用し、押出成形・焼成し、図5（A）に示す形状および図6（B）に示す形状のコーゼライト材料のセラミックハニカム構造体を得た。準備した比較例4および5は外観検査では異常が見当たらなかったが、比較例6は全個数比較例1と同様に、セル変形が隔壁の45°部分2カ所に深さ2セル、幅外周長の約1／4に

わたって発生した。また、比較例2は、成形の際最外周部付近への坯土の供給量が若干少なかったため、図6

(B)に示すように外壁の一部が形成されない状態が、隔壁方向4カ所、4カ所の合計周長で約2分の1周にわたって発生した。なお、この状態のものは全製作個数の7%のみで、残りの93%は比較例1と同様のセル変形が発生している。

【0020】さらに、得られた比較例3のセラミックハニカム構造体の両端面の外周約2セルの幅を残しセルの目をマスキングし、焼成するとコーゼライトとなる原料に水・バインダーを混入し粘土状にしたものを外周約2セルの幅へ圧入して目を塞ぎ、その後焼成して比較例7のセラミックハニカム構造体を得た。コーゼライト材料の圧入深さは、約15～30mmであった。

【0021】比較評価：得られた本発明例1～5および比較例1～7のセラミックハニカム構造体について、性能試験として以下に示す担持試験と機械的強度試験とを行い、目詰まり率、担持量、有効面積率、外圧強度、耐熱衝撃強度および圧力損失の点で比較評価した。結果を表1に示す。

【0022】(1)担持試験：まず、各試料10個のハニカム構造体の目詰まり検査を実施した。目詰まり検査は、ハニカム構造体の端面にセル方向と平行光線を当て反射端面に擦りガラスを置き、ハニカム構造体を通過してきた平行光線により擦りガラスに映った像を観察し、黒く映った部分を目詰まりが発生している部分であると判断した。その結果、ハニカム構造体では目詰まりしているものは皆無であった。

【0023】担持試験は、目詰まり検査を実施した本発明例および比較例のハニカムの上部側面にシリコンゴムスポンジでシールし、市販の活性アルミナ・セリア粉末に硝酸アルミニウム溶液を加えたスラリーをハニカム構造体の内部に流し込んだ後、余分なスラリーを吹き払い、150℃で2時間の乾燥工程を、隔壁厚さ0.11mmのものについては3回、隔壁厚さ0.17mmのもの

については2回繰り返し、その後600℃で1時間焼成した。担持量はセル構造によって異なるので、目標値になるよう調整した。担持試験後のハニカム構造体に対し、上述した目詰まり検査を再度行い、目詰まりしたセルの面積の全セル面積に対する割合を目詰まり率として求めた。担持量は担持試験前後の乾燥重量差を求めた。また、本発明例1、3、4、5の担持前のセルの面積を100としたとき、担持後目詰まりを起こしていないセルの面積の担持前面積との比を求め、有効面積率とした。担持量と有効面積率は、各セル構造ごとに比較した。

【0024】(2)機械的強度試験：機械的強度試験には各試料3個を使用した。まず、外圧強度は、ハニカム構造体の上下端面に、ハニカム構造体と同一の断面形状の厚さ0.5mmのウレタンシートを介して、20mmのアルミニウム板を当て、さらに側面を厚さ0.5mmのウレタンチューブで包み密封し、水を満たした圧力容器に入れ、圧力を徐々に上げて破壊音が生じたときの圧力を測定した。

【0025】耐熱衝撃性試験は、ハニカム構造体をまず700℃差(室温+650℃)に保った電気炉に入れ20分間保持した後室内に取り出し、取り出してから冷えるまで外観を観察しつつ細い金属棒でハニカム構造体の外側面を全周にわたって軽くたたくことにより行った。このとき、クラックが観察されずかつ打音が金属音なら合格とし、電気炉の温度をさらに25℃上げ、クラックが観察されるかまたは打音が濁音となるまで同様の試験を繰り返した。耐熱衝撃強度は、合格最高温度差として求めた。

【0026】圧力損失は、セラミックマットを巻いたハニカム構造体を容器に入れ、ハニカム構造体の内部に毎分4立方メートルの割合で室温空気を流し、ハニカム構造体の上下端面における圧力差として求めた。

【0027】

【表1】

種 類	形 状	セル構造 リブ厚(mm) ／セル密度 (個／m ²)	担 持 性			機 械 的 強 度		
			目詰率 (%)	担持量 (g)	有効面積 率 (%)	外圧強度 (MPa)	耐熱衝撃温 度差 (°C)	圧力損失 (mmH ₂ O)
本発明例 1	図 2	0.11／620k	0	188(95%)	100	2.7-3.3	900	61-62
本発明例 2	図 3	0.11／620k	0	189(95%)	99	2.9-3.3	900	61-63
本発明例 6	図 3	0.11／620k	0	189(95%)	99	2.7-3.2	800	62-64
比較例 1	図 6 (A)	0.11／620k	4.8	210(106%)	97	0.4-0.5	900	66-67
比較例 2	図 6 (B)	0.11／620k	2.5	206(104%)	99	0.6-0.6	900	62-62
比較例 3	図 5 (A)	0.11／620k	2.6	198(100%)	99	2.4-2.9	875	63-63
比較例 7	図 5 (B)	0.11／620k	0	182(92%)	94	2.4-2.8	775	68-70
本発明例 3	図 2	0.11／930k	0	190(94%)	100	5.0-5.3	900	87-90
比較例 4	図 5 (A)	0.11／930k	3.0	202(100%)	99	5.1-5.3	900	89-92
本発明例 4	図 2	0.17／620k	0	188(95%)	100	6.7-6.9	875	70-71
比較例 5	図 5 (A)	0.17／620k	2.8	197(100%)	99	6.1-7.0	875	70-73
本発明例 5	図 2	0.20／465k	0	182(96%)	100	3.7-4.1	900	57-59
比較例 6	図 6 (A)	0.20／465k	3.7	190(100%)	98	0.8-0.9	900	61-63

【0028】上記表1の結果から、それぞれ同じセル構造の本発明例と比較例とを比較すると、ハニカム構造体の外周部分の不完全セルを塞いだ本発明例は、安定して高い外圧強度を得ることができ、耐熱衝撃性が損なわれることなく、エンジン出力に関係する圧力損失を損なうことなく、さらに担持性試験の担持量に相当する高価な貴金属の担持量の無駄を5%程度節約できることがわかった。なお、比較例7は、浄化性能に関係する有効面積が小さい。また、本発明例は本発明例2および6を除いて押出成形により一体で得られるため、経済的にも有効である。

【0029】本発明は上述した実施例にのみ限定されるものではなく、幾多の変形、変更が可能である。例えば、本実施例では、セラミックハニカム構造体の径方向の断面形状を正円としたが、これに限定されるものではなく、例えば楕円形状等で良いことは明らかである。また、セルの形状は、本実施例では正方形であるが、これに限定されるものでないことは明らかである。さらに、材質についても、本実施例ではコーゼライトを用いたが、これに限定されるものでないことは明らかである。

【0030】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、不完全セルのみを選択的に塞いでいるため、

安定的な機械的強度が得られ、触媒担持時に触媒が不完全セルへは流入せずに触媒の無駄をなくすることができるとともに、完全セルを最大限触媒担持に使用でき触媒の性能を最大限に発揮させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のセラミックハニカム構造体の一例の端面の状態を部分的に拡大して示す図である。

【図2】本発明のセラミックハニカム構造体の一例の全体を示す図である。

【図3】本発明のセラミックハニカム構造体の他の例の全体を示す図である。

【図4】触媒端持時の目詰まりの状態を示すグラフである。

【図5】従来のセラミックハニカム構造体の一例を示す図である。

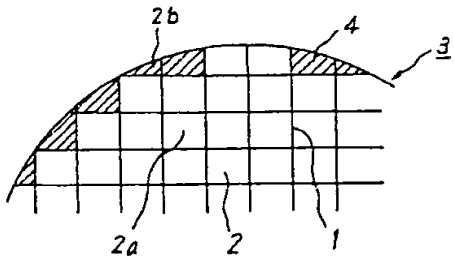
【図6】従来のセラミックハニカム構造体における欠陥の状態を示す図である。

【図7】セラミックハニカム構造体を触媒コンバータとして組み立てた状態を示す図である。

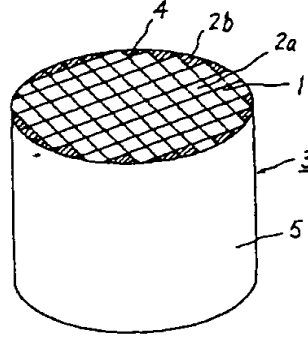
【符号の説明】

1 隔壁、2 セル、2a 完全セル、2b 不完全セル、3 セラミックハニカム構造体、4 セラミック材料、5 外周壁

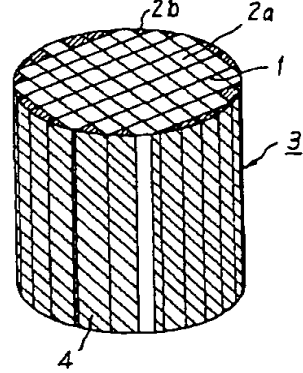
【図1】



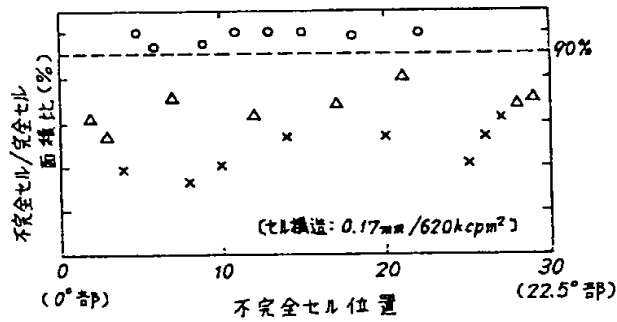
【図2】



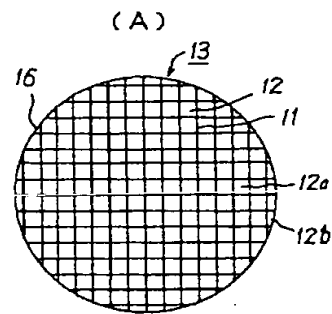
【図3】



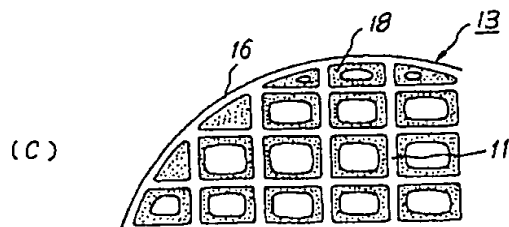
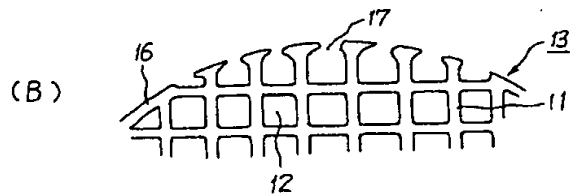
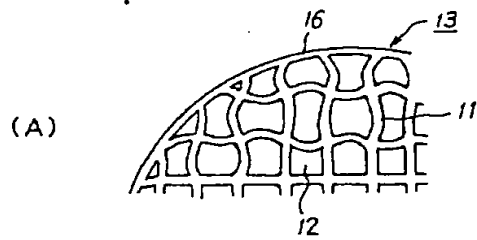
【図4】



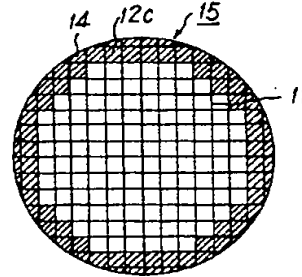
【図5】



【図6】



(B)



【図7】

